

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 1 9 9 9 年 1 0 月 1 5 日

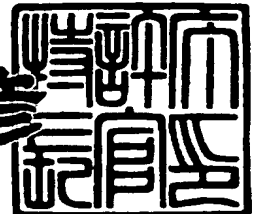
出 願 番 号  
Application Number: 平成 1 1 年 特 許 願 第 2 9 3 8 0 2 号

出 願 人  
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 0 年 3 月 2 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 1 9 8 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 P24873J

【提出日】 平成11年10月15日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G02F 1/37

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 二瓶 靖和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 納谷 昌之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代表者】 宗雪 雅幸

【代理人】

【識別番号】 100073184

【住所又は居所】 横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 2 0 B E N E X S - 1 7 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳田 征史

【選任した代理人】

【識別番号】 100090468

【住所又は居所】 横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 2 0 B E N E X S - 1 7 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐久間 剛

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第241062号

【出願日】 平成11年 8月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814441

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光波長変換素子およびその作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成した後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上に光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性のレジスト層を形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記レジスト層にこの近接場光を照射し、

このレジスト層を現像することにより該レジスト層に周期パターンを形成し、

このレジスト層の周期パターンをマスクとして、該マスクの開口部分において前記強誘電体の一表面上に周期電極を形成することを特徴とする光波長変換素子の作製方法。

【請求項 2】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成した後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上に電極材料層を形成し、

この電極材料層の上に光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性のレジスト層を形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記レジスト層にこの近接場光を照射し、

このレジスト層を現像することにより該レジスト層に周期パターンを形成し、

このレジスト層の周期パターンをマスクとして、該マスクの開口部分において前記電極材料層をエッチングして周期電極を形成することを特徴とする光波長変

換素子の作製方法。

【請求項 3】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成した後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上にエッチングにより除去可能な第 1 レジスト層と、光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性の第 2 レジスト層とをこの順に形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記第 2 レジスト層にこの近接場光を照射し、

この第 2 レジスト層を現像することにより該第 2 レジスト層に周期パターンを形成し、

この第 2 レジスト層のパターンをエッチングマスクとして前記第 1 レジスト層をエッチングすることにより、これらのレジスト層からなる周期パターンを形成し、

さらにこれらのレジスト層の周期パターンをエッチングマスクとして、該マスクの開口部分において前記強誘電体の一表面上に周期電極を形成することを特徴とする光波長変換素子の作製方法。

【請求項 4】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成した後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上に電極材料層を形成し、

この電極材料層の上にエッチングにより除去可能な第 1 レジスト層と、光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性の第 2 レジスト層とをこの順に形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記第 2 レ

ジスト層にこの近接場光を照射し、

この第 2 レジスト層を現像することにより該第 2 レジスト層に周期パターンを形成し、

この第 2 レジスト層のパターンをエッチングマスクとして前記第 1 レジスト層をエッチングすることにより、これらのレジスト層からなる周期パターンを形成し、

さらにこれらのレジスト層の周期パターンをエッチングマスクとして、該マスクの開口部分において前記電極材料層をエッチングして周期電極を形成することを特徴とする光波長変換素子の作製方法。

【請求項 5】 前記第 2 レジスト層を、膜厚 100 n m 以下に形成することを特徴とする請求項 3 または 4 記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 6】 前記第 1 レジスト層を非感光性材料から形成し、この第 1 レジスト層に対する前記エッチングをドライエッチングとすることを特徴とする請求項 3 から 5 いずれか 1 項記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 7】 前記照射光の波長が 250 ～ 450 n m であることを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 8】 前記近接場光を発生させる手段が、前記照射光に対して光透過性である部材の上に形成された、開口部を有する金属パターンから近接場光を発するマスクであり、

前記金属パターンを、前記強誘電体上で露出しているレジスト層に密着または前記近接場光が届く範囲に近接させて光照射を行なうことを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 9】 前記近接場光を発生させる手段が、前記照射光に対して光透過性である部材の一表面に凹凸パターンが形成されてなり、前記部材の内部から前記一表面に照射光を導いて全反射させたとき前記凹凸パターンに従ったパターンの近接場光を発する光スタンプであり、

この光スタンプを、前記強誘電体上で露出しているレジスト層に密着または前記近接場光が届く範囲に近接させて光照射を行なうことを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 1 0】 前記近接場光を発生させる手段が、前記照射光の波長より小さい径の開口を有するプローブであり、このプローブを前記強誘電体上で露出しているレジスト層上で走査させて光照射を行なうことを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 1 1】 前記強誘電体として、 $MgO$  がドーピングされた  $LiNbO_3$  を用いることを特徴とする請求項 1 から 1 0 いずれか 1 項記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 1 2】 前記周期電極の線幅が  $0.3\mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 1 記載の光波長変換素子の作製方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 から 1 2 いずれか 1 項記載の方法により作製された光波長変換素子。

【請求項 1 4】  $MgO$  がドーピングされた  $LiNbO_3$  の Z cut 板の結晶に、ドメイン反転部がバルク状に周期的に形成されてなる光波長変換素子において、前記ドメイン反転部の周期が  $1.0\mu m \sim 4.6\mu m$  の範囲にあることを特徴とする光波長変換素子。

【請求項 1 5】  $MgO$  がドーピングされた  $LiNbO_3$  の Z cut 板の結晶に、ドメイン反転部がバルク状に周期的に形成されてなる光波長変換素子において、波長が  $320\text{ nm} \sim 470\text{ nm}$  の範囲にある波長変換波を射出する構成とされたことを特徴とする光波長変換素子。

【請求項 1 6】  $MgO$  がドーピングされた  $LiNbO_3$  の Z cut 板の結晶に、ドメイン反転部がバルク状に周期的に形成されてなる光波長変換素子において、前記ドメイン反転部の周期が  $1.0\mu m \sim 4.6\mu m$  の範囲にあり、波長が  $640\text{ nm} \sim 940\text{ nm}$  の範囲にある基本波が入射されたとき、前記周期を疑似位相整合のための 1 次の周期として、波長が  $320\text{ nm} \sim 470\text{ nm}$  の範囲にある第 2 高調波を射出する構成とされたことを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 記載の光波長変換素子。

【請求項 1 7】 請求項 1 3 から 1 6 いずれか 1 項記載の光波長変換素子を備え、発振光を第 2 高調波に波長変換して出力する構成を有することを特徴とする固体レーザー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、基本波を第2高調波等に変換する光波長変換素子、特に詳細には周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子、およびその作製方法に関するものである。

【0002】

また本発明は、このような光波長変換素子を利用し、発振光を第2高調波に波長変換して出力する固体レーザーに関するものである。

【0003】

## 【従来の技術】

非線形光学効果を有する強誘電体の自発分極（ドメイン）を周期的に反転させた領域を設けた光波長変換素子を用いて、基本波を第2高調波に波長変換する方法が既にBleombergenらによって提案されている（Phys. Rev., vol.127, No. 6, 1918 (1962) 参照）。この方法においては、ドメイン反転部の周期 $\Lambda$ を、

$$\Lambda c = 2\pi / \{ \beta(2\omega) - 2\beta(\omega) \} \quad \dots\dots (1)$$

ただし $\beta(2\omega)$ は第2高調波の伝搬定数

$\beta(\omega)$ は基本波の伝搬定数

で与えられるコヒーレント長 $\Lambda c$ の整数倍になるように設定することで、基本波と第2高調波との位相整合を取ることができる。非線形光学材料のバルク結晶を用いて波長変換する場合は、位相整合する波長が結晶固有の特定波長に限られるが、上記の方法によれば、任意の波長に対して(1)を満足する周期 $\Lambda$ を選択することにより、効率良く位相整合を取ることが可能となる。

【0004】

上述のような周期ドメイン反転構造を形成する方法の1つとして、特開平7-72521号に示されるように、単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターンの周期電極を形成した後、これらの電極と、上記一表面と反対の表面側に配したコロナワイヤーとにより強誘電体をコロナ帯電させてそこに電場を印加し、該強誘電体の上記電極に対向する部分を局所的なドメイン



反転部とする方法が知られている。

【0005】

またこのコロナ帯電を利用する他、例えば特開平4-335620号に示されるように、所定パターンの周期電極を形成した表面の反対側の強誘電体表面に全面電極を形成し、この全面電極と周期電極とにより強誘電体に直接的に電場を印加して、局所的なドメイン反転部を形成する方法も知られている。

【0006】

一方、周期電極を形成する方法としては、特開平10-170966号に示されるように、強誘電体の一表面に所定の周期パターン形状のリッジ部を形成し、このリッジ部の表面に電極を形成する方法も知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように周期電極を利用して周期ドメイン反転構造を形成する場合、特にZ cut (カット) の強誘電体基板にあっては、より短波長の第2高調波等を発生させるために電極周期をより小さくするほど、周期電極の各電極指に対応した部分から延びるドメイン反転部が隣接するもの同士で繋がってしまう可能性が高い。

【0008】

図7は、以上のことを説明するものである。同図では、MgOがドーピングされた $\text{LiNbO}_3$  (以下、MgO-LNという) に電極線幅 (電極指部分の線幅) A の周期電極を用いてバルク状の周期ドメイン反転構造を形成した際の、ドメイン反転部の周期 $\Lambda$ およびデューティ比 $D=A/\Lambda$ の値毎に、ドメイン反転構造の周期性を評価した結果を示している。図中の○は長さ1mm以上に亘って周期性が良好であることを示し、△は周期性が良好な部分が長さ1mm未満であるかあるいは点在することを示し、×印は周期性が良好な部分が僅少であることを示している。

【0009】

ここに示されている通り、ドメイン反転構造の周期性を良好にする上では、デューティ比Dを小さくする、つまり電極線幅を小さくすることが効果的であり、

少なくとも周期 $\Lambda$ が $7\mu\text{m}$ 以下の領域では、デューティ比 $D$ は $0.15$ 以下にすることが必要である。このデューティ比 $D$ が $0.15$ 以下という値は、ドメイン反転長が $1\text{mm}$ 前後の場合について言えることであり、さらに大面積（ドメイン反転長で $3\sim 4\text{mm}$ 程度）の場合は、デューティ比 $D$ をさらに小さくした方が、反転周期性がより安定して向上する。

#### 【0010】

なお、周期電極を利用して周期ドメイン反転構造を形成する場合、ドメイン反転部は電極幅に対応する部分のみならず、電界の拡がりにより電極幅よりも広く形成されるから、上記デューティ比 $D$ を $0.5$ よりも小さく設定しておいても、ドメイン反転部と非反転部の幅の比がほぼ $1:1$ である周期ドメイン反転構造を作製することができる。

#### 【0011】

以上述べたような事情があるため、例えば青色領域や紫外領域の短波長の第2高調波等を発生させようとする、極めて線幅の小さい周期電極を形成する必要があるが、従来、それは非常に困難となっている。特に、 $\text{MgO-LN}$ の $Z\text{cut}$ 板の結晶にバルク状に周期ドメイン反転構造を形成してなる光波長変換素子においては、 $470\text{nm}$ 以下の波長領域の第2高調波を発生させた例は全く報告されていない。なお、上記 $Z\text{cut}$ 板の結晶におけるバルク状の周期ドメイン反転構造とは、基板の $+Z$ 面近傍から $-Z$ 面近傍に亘ってドメイン反転部が形成されていることを示すものである。

#### 【0012】

なお、このタイプの光波長変換素子によって $470\text{nm}$ 以下の波長領域の第2高調波を発生させる場合は、周期ドメイン反転構造を形成するときの周期電極の線幅を $0.3\mu\text{m}$ 以下としておくと、安定して大面積に亘って周期性の良好な周期ドメイン反転構造を形成可能である。

#### 【0013】

線幅の小さい周期電極を形成する方法としては、従来、 $\text{EB}$ 描画法や $\text{FIB}$ デポジション法等が知られているが、それらは大面積のパターニングには不向きでスループットが低く、それらの生産性は量産レベルにはほど遠いものとなってい

る。

【 0 0 1 4 】

一方、大面積のパターニングに対応できる方法としては、縮小露光装置を用いる方法が知られているが、この装置は非常に高価である上、露光光の波長以下の線幅を得ることは困難となっている。

【 0 0 1 5 】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、極めて線幅の小さい周期電極を形成可能として、それにより、従来存在しなかった極めて短周期のバルク状の周期ドメイン反転構造を形成することができる光波長変換素子の作製方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、従来存在しなかった極めて短周期のバルク状の周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子を提供することを目的とする。

【 0 0 1 7 】

さらに本発明は、上述のような光波長変換素子を利用して、発振光を極めて短波長の第 2 高調波に波長変換して出力できる固体レーザーを提供することを目的とする。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明による 1 つの光波長変換素子の作製方法は、

前述したように、単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成した後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上に光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性のレジスト層を形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記レジスト層にこの近接場光を照射し、

このレジスト層を現像することにより該レジスト層に周期パターンを形成し、  
このレジスト層の周期パターンをマスクとして、該マスクの開口部分において  
前記強誘電体の一表面上に周期電極を形成することを特徴とするものである。

【0019】

また本発明による別の光波長変換素子の作製方法は、  
単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成し  
た後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に  
対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する  
光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上に電極材料層を形成し、

この電極材料層の上に光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像  
溶媒に可溶となる感光性のレジスト層を形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記レジス  
ト層にこの近接場光を照射し、

このレジスト層を現像することにより該レジスト層に周期パターンを形成し、

このレジスト層の周期パターンをマスクとして、該マスクの開口部分において  
前記電極材料層をエッチングして周期電極を形成することを特徴とするものであ  
る。

【0020】

また、本発明によるさらに別の光波長変換素子の作製方法は、

単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成し  
た後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に  
対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する  
光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上にエッチングにより除去可能な第1レジスト層と、光  
照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性の  
第2レジスト層とをこの順に形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記第 2 レジスト層にこの近接場光を照射し、

この第 2 レジスト層を現像することにより該第 2 レジスト層に周期パターンを形成し、

この第 2 レジスト層のパターンをエッチングマスクとして前記第 1 レジスト層をエッチングすることにより、これらのレジスト層からなる周期パターンを形成し、

さらにこれらのレジスト層の周期パターンをエッチングマスクとして、該マスクの開口部分において前記強誘電体の一表面上に周期電極を形成することを特徴とするものである。

#### 【 0 0 2 1 】

また、本発明によるさらに別の光波長変換素子の作製方法は、

単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に周期電極を形成した後、

この周期電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、

前記強誘電体の一表面上に電極材料層を形成し、

この電極材料層の上にエッチングにより除去可能な第 1 レジスト層と、光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性の第 2 レジスト層とをこの順に形成し、

照射光を受けて周期パターンの近接場光を発生させる手段により、前記第 2 レジスト層にこの近接場光を照射し、

この第 2 レジスト層を現像することにより該第 2 レジスト層に周期パターンを形成し、

この第 2 レジスト層のパターンをエッチングマスクとして前記第 1 レジスト層をエッチングすることにより、これらのレジスト層からなる周期パターンを形成し、

さらにこれらのレジスト層の周期パターンをエッチングマスクとして、該マス

クの開口部分において前記電極材料層をエッチングして周期電極を形成することを特徴とするものである。

【0022】

なお上記第2レジスト層は、膜厚100nm以下に形成するのが望ましい。一方上記第1レジスト層は非感光性材料から形成し、この第1レジスト層に対するエッチングはドライエッチングとするのが望ましい。

【0023】

また本発明による各光波長変換素子の作製方法において、照射光の波長は 250～450nmとすることが望ましい。

【0024】

他方、上記近接場光を発生させる手段としては、照射光に対して光透過性である部材の上に形成された、開口部を有する金属パターンから近接場光を発するマスクを好適に用いることができる。その場合はこの金属パターンを、前記強誘電体上で露出しているレジスト層に密着または前記近接場光が届く範囲に近接させて光照射を行なうことが望ましい。

【0025】

また、近接場光を発生させる手段として、照射光に対して光透過性である部材の一表面に凹凸パターンが形成されてなり、前記部材の内部から前記一表面に照射光を導いて全反射させたとき前記凹凸パターンに従ったパターンの近接場光を発する光スタンプも好適に用いることができる。その場合もこの光スタンプを、前記強誘電体上で露出しているレジスト層に密着または前記近接場光が届く範囲に近接させて光照射を行なうことが望ましい。

【0026】

さらに、近接場光を発生させる手段として、照射光の波長より小さい径の開口を有するプローブを用い、このプローブを前記強誘電体上で露出しているレジスト層上で走査させて光照射を行なうことも可能である。

【0027】

また本発明による光波長変換素子の作製方法において、前記強誘電体としては、MgOがドーピングされたLiNbO<sub>3</sub> (MgO-LN) を好適に用いることがで

きる。その場合、周期電極の線幅は $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0028】

一方、本発明による1つの光波長変換素子は、上述したMgO-LNのZ cut板の結晶にドメイン反転部がバルク状に周期的に形成されてなる光波長変換素子において、ドメイン反転部の周期が $1.0\mu\text{m}\sim 4.6\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とするものである。

【0029】

また、本発明による別の光波長変換素子は、MgO-LNのZ cut板の結晶にバルク状のドメイン反転部が周期的に形成されてなる光波長変換素子において、波長が $320\text{nm}\sim 470\text{nm}$ の範囲にある波長変換波を射出する構成とされたことを特徴とするものである。

【0030】

本発明によるさらに別の光波長変換素子は、MgO-LNのZ cut板の結晶にバルク状のドメイン反転部が周期的に形成されてなる光波長変換素子において、ドメイン反転部の周期が $1.0\mu\text{m}\sim 4.6\mu\text{m}$ の範囲にあり、

波長が $640\text{nm}\sim 940\text{nm}$ の範囲にある基本波が入射されたとき、前記周期を疑似位相整合のための1次の周期として、波長が $320\text{nm}\sim 470\text{nm}$ の範囲にある第2高調波を射出する構成とされたことを特徴とするものである。

【0031】

他方、本発明による固体レーザーは、以上説明した本発明による光波長変換素子のいずれかを備え、発振光を第2高調波に波長変換して出力する構成を有することを特徴とするものである。

【0032】

【発明の効果】

本発明の光波長変換素子の作製方法によれば、照射する光の波長よりも十分小さい線幅の周期パターンからしみ出す近接場光によりレジストを感光させ、現像することにより、従来の光リソグラフィでは限界とされていた線幅 $100\text{nm}$ 以下の、つまり周期が $200\text{nm}$ 以下の周期電極を形成することができる。

## 【 0 0 3 3 】

すなわち、レジスト層の周期パターンをマスクとして、該マスクの開口部分において強誘電体の一表面上に周期電極を形成する場合は、マスクの開口部分を線幅100nm以下に形成しておけばよい。

## 【 0 0 3 4 】

一方、強誘電体の一表面上に電極材料層を形成しておき、レジスト層の周期パターンをマスクとして、該マスクの開口部分において上記電極材料層をエッチングして周期電極を形成する場合は、マスクの開口以外の部分（つまりレジスト層を残す部分）を線幅100nm以下に形成しておけばよい。

## 【 0 0 3 5 】

また、前述の第1レジスト層および第2レジスト層からなる2層レジストを用いる方法では、強誘電体に段差があって1層のレジストでは近接場光が到達しない部分ができる場合においても、まず第1レジスト層により表面を平坦化できるため、その上の感光性第2レジスト層の膜厚を均一にすることができる。そこで、大面積のパターンでも均一に近接場光を照射可能となり、感光性第2レジスト層の精密なパターンを形成することができる。その感光性第2レジスト層のパターンをマスクにして、第1レジスト層および強誘電体を従来のエッチング法でパターンニングすることにより、微細なパターンを容易にかつ低コストで形成することができる。

## 【 0 0 3 6 】

さらに、近接場光を発生させる手段として前述の金属パターンを有するマスクや、あるいは凹凸パターンを有する光スタンプを用いる場合は、走査露光の場合とは異なって大面積の周期パターンも瞬時に露光可能であるから、光波長変換素子を高スループットで安価に作製できるようになる。

## 【 0 0 3 7 】

上述のように極めて細い線幅の周期電極を形成できる本発明方法によれば、MgO-LNのZcut板の結晶にバルク状のドメイン反転部が周期的に形成される光波長変換素子において、ドメイン反転部の周期を $1.0\mu\text{m}\sim 4.6\mu\text{m}$ の範囲として、波長が $640\text{nm}\sim 940\text{nm}$ の範囲にある基本波が入射されたとき、上記



周期を疑似位相整合のための 1 次の周期として、波長が 320 nm ～ 470 nm の範囲にある第 2 高調波を射出する光波長変換素子を得ることも可能になる。

【 0 0 3 8 】

上述のように MgO-LN の Z cut 板の結晶にバルク状のドメイン反転部が周期的に形成されてなる光波長変換素子として、従来、波長が 470 nm 以下の範囲にある第 2 高調波を射出するものは全く提供されていなかった。なお、MgO-LN の吸収端は 320 nm であるので、それよりも短波長の第 2 高調波をこの光波長変換素子から射出させるのは事実上不可能である。

【 0 0 3 9 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。図 1 および図 2 は、本発明の第 1 の実施形態の方法により光波長変換素子を作製する工程を示すものであり、図 1 は周期電極を形成する工程を、また図 2 はこの周期電極を用いて強誘電体の自発分極（ドメイン）を反転させる様子を示している。

【 0 0 4 0 】

まず図 1 を参照して、周期電極の形成について説明する。本実施形態は、非線形光学効果を有する強誘電体として MgO-LN を用いるものであり、まず同図（1）に示すように、Z cut の MgO-LN 基板 10 が用意される。この MgO-LN 基板 10 は単分極化されて Z 面両面が鏡面研磨され、厚さ 0.3 mm に形成されたものである。

【 0 0 4 1 】

次に同図（2）に示すように、MgO-LN 基板 10 の一表面（+Z 面）10a 上にスピコート法あるいはスプレー法により、感光性材料からなるレジスト層 11 を形成する。このレジスト層 11 の厚さは、一般に 50 nm 程度と言われている近接場光のしみ出し深さと同程度、あるいはそれ以下とされる。

【 0 0 4 2 】

次に同図（3）に示すように、周期パターンの近接場光を発生させるマスク 12 を、上記レジスト層 11 に密着させる。なおこのマスク 12 は、ガラス等の誘電体からなるマスク基板上に微小開口部を有する格子状金属パターンが形成されてなる

ものであり、本例では後の説明から明かなように金属パターンの開口部12aが、作製される周期電極の各電極指に対応し、金属パターンの金属部分12bが電極指間のスペースに対応する。

【0043】

このマスク12は、その金属パターンの開口部12aが、MgO-LN基板10のX軸方向に並ぶように配設される。また、マスク12の金属パターンの周期 $\Lambda$ は、後述する第2高調波の波長 380 nm に対して1次の周期となるように、 $2.1\mu\text{m}$ とされている。

【0044】

次に同図(4)に示すように、マスク12の裏側(図中上方側)からi線(波長 365 nm)等の露光光Lを照射すると、金属パターンの開口部12aから近接場光 $L_n$ がしみ出し、レジスト層11がこの近接場光 $L_n$ に感光する。

【0045】

次にレジスト層11を現像液で現像することにより、露光された部分が現像溶媒に可溶となり、同図(5)に示すように、レジスト層11によるポジ型の周期パターン11aが形成される。その後同図(6)に示すように、周期パターン11aをマスクにして、電極材料のCr(クロム)13を例えば厚さ20 nm蒸着すると、MgO-LN基板10の一表面10a上では、周期パターン11aの開口部分のみにおいてCr13が堆積する。なお電極材料としては、このCr13を蒸着する代わりに、Ta(タンタル)をスパッタする等してもよい。

【0046】

次に同図(7)に示すように、レジスト層11によるポジ型の周期パターン11aをリフトオフにより除去すると、MgO-LN基板10の一表面10a上に周期 $\Lambda = 2.1\mu\text{m}$ の周期電極13aが形成される。この周期電極13aは、マスク12が前述した通りの向きに配設されたことにより、各電極指がMgO-LN基板10のX軸方向に並設されたものとなる。

【0047】

なお周期電極13aの線幅Aは、上記金属パターンの開口部12aの幅を $0.2\mu\text{m}$ に設定することにより、 $0.2\mu\text{m}$ とされている。したがって、この場合の周期電

極13aのデューティ比Dすなわち $A/\Lambda=0.1$ であり、前述した0.15以下となっている。

#### 【0048】

次に図2を参照して、周期電極13aを利用してMgO-LN基板10の自発分極（ドメイン）を反転させる処理について説明する。MgO-LN基板10は、導電性治具1に周期電極13aが接触する状態にして、該導電性治具1の上に配設される。この導電性治具1は例えば銅、ステンレス鋼等の導電性材料から形成され、アース線2を介してグラウンドに落とされている。

#### 【0049】

この状態下で、MgO-LN基板10の-Z面10bの上方に配したコロナワイヤー3およびそれに接続された高圧電源4を用いて、MgO-LN基板10にコロナ帯電により電場を印加する。この際、MgO-LN基板10の温度は100℃に、コロナワイヤー3とMgO-LN基板10との距離は10mmに設定し、高圧電源4からこのコロナワイヤー3を介して5kVの電圧を1秒間印加した。この電場印加後、周期電極13aは除去する。

#### 【0050】

次いでMgO-LN基板10のY面を切断、研磨した後、HF（フッ酸）とHNO<sub>3</sub>（硝酸）とが混合されてなるエッチング液を用いて選択エッチングを行なった。そしてこのMgO-LN基板10の断面（Y面）を観察したところ、周期電極13aが形成されていた箇所において、この周期電極13aに対応した所定周期ですべて-Z面から+Z面まで均一に貫通し、そしてY面内形状も均一な周期ドメイン反転部が形成されているのが確認された。

#### 【0051】

次に図3を参照して、上記MgO-LN基板10からなる光波長変換素子について説明する。上述のようにして、MgO-LN基板10のX軸方向に並ぶ周期ドメイン反転部21を形成し、X面および-X面を研磨し、また無反射コートを施してそれぞれ光通過面20a、20bとすることにより、図3に示すようなバルク結晶型の光波長変換素子20が得られる。

## 【0052】

この周期ドメイン反転構造を有するバルク結晶型光波長変換素子20を、同図に示すArレーザー励起チタンサファイアレーザー22の出力側に配置し、そこから発せられたレーザービーム23を集光レンズ24で絞って光波長変換素子20に入射させた。この場合、基本波波長 760 nm、第2高調波波長 380 nmに対して位相整合を取るために、MgO-LNの屈折率の波長分散を考慮して、周期ドメイン反転部21の周期 $\Lambda$ （これは周期電極13aの周期と等しい） $=2.1\mu\text{m}$ としてある。

## 【0053】

Arレーザー励起チタンサファイアレーザー22は基本波としての波長 760 nmのレーザービーム23を発し、その出力は400mWである。このレーザービーム23は光波長変換素子20に入射して、波長が1/2すなわち 380 nmの第2高調波25に変換される。第2高調波25は、周期ドメイン反転領域において位相整合（いわゆる疑似位相整合）する。上述した通り、周期ドメイン反転部21は周期性に優れたものとなっているので、良好に位相整合が取られ、0.5mWと高い第2高調波出力が得られた。

## 【0054】

次に図4を参照して、本発明の第2の実施形態による光波長変換素子の作製方法について説明する。なおこの図4において、図1中の要素と同等の要素には同番号を付してあり、それらについては特に必要の無い限り説明を省略する（以下、同様）。

## 【0055】

まず図4（1）に示すように、第1実施形態で用いたものと同様のMgO-LN基板10を用意し、このMgO-LN基板10の一表面（+Z面）10a上に、電極材料層としての厚さ20 nmのCr層30、有機高分子からなる第1レジスト層31および、感光性材料からなる第2レジスト層32をスピコート法あるいはスプレー法により順次塗布して、2層レジスト33を形成する。

## 【0056】

次に同図（2）に示すように、第1実施形態で用いたものと同様のマスク12を上記2層レジスト33に密着させる。金属パターンの金属部分12bおよび開口部12

aを有するマスク12は、この場合も、開口部12aがMgO-LN基板10のX軸方向に並ぶように配設される。また本例でも、後の説明から明かなように、金属パターンの開口部12aが、作製される周期電極の各電極指に対応し、金属パターンの金属部分12bが電極指間のスペースに対応する。

【0057】

次に同図(3)に示すように、マスク12の裏側(図中上方側)からi線(波長365nm)等の露光光Lを照射すると、金属パターンの開口部12aから近接場光Lnがしみ出し、第2レジスト層32がこの近接場光Lnに感光する。

【0058】

次に第2レジスト層32を現像液で現像することにより、露光された部分が現像溶媒に不溶となり、同図(4)に示すように、ネガ型の周期パターンが形成される。その後同図(5)に示すように、第2レジスト層32の周期パターンをマスクにして、第1レジスト層31およびCr層30をO<sub>2</sub>プラズマによりドライエッチングする。

【0059】

その後同図(6)に示すように、第2レジスト層32および第1レジスト層31を除去すると、MgO-LN基板10の一表面10a上に、Crからなる周期電極30aが形成される。この周期電極30aは、マスク12が前述した通りの向きに配設されたことにより、複数電極指部分がMgO-LN基板10のX軸方向に並設されたものとなる。

【0060】

なお、第1レジスト層31は露光によって変質することがないので、この第1レジスト31の溶解により、両レジスト層31および32を容易に除去することができる。また、プラズマアッシングにより剥離することも可能である。

【0061】

なお、第2レジスト層32を構成する感光性レジストは、光照射によって照射部分のみが現像溶媒に可溶となるポジ型レジストであってもよい。また、この第2レジスト層32の厚さは、近接場光のしみ出し深さと同程度か、あるいはそれ以下とするのが望ましい。

【 0 0 6 2 】

また、第 1 レジスト層 31 の有機高分子材料としては、 $O_2$  プラズマによりエッチングされるものであれば、基本的に何でも適用可能である。

【 0 0 6 3 】

以上説明の通りにして MgO-LN 基板 10 の一表面 10 a 上に周期電極 30 a を形成したならば、この周期電極 30 a を利用して MgO-LN 基板 10 の自発分極（ドメイン）を反転させることができる。このドメイン反転処理は、例えば先に説明した図 3 の装置を用いて行なえばよい。

【 0 0 6 4 】

ここで、本発明における第 1 レジスト層および第 2 レジスト層の詳細について説明する。

【 0 0 6 5 】

第 1 レジスト層は、ドライエッチング可能な材料、特に有機高分子材料から形成される。第 1 レジスト層は、その上に形成される第 2 レジスト層と中間混合層を形成しないことが望ましく、そのために第 1 レジスト層の有機高分子材料としては、第 2 レジスト層の溶媒に溶解しないもの、あるいは常温では溶解するが加熱等の処理により、網目状に架橋し実質的に中間混合層を形成しなくなるものが好ましい。

【 0 0 6 6 】

後者の例として、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含有する半導体デバイス製造用等に用いられる i 線用レジストや g 線用レジストを必要膜厚に塗設し、その後加熱処理して硬化させる方法がある。あるいはノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン等のアルカリ可溶樹脂と酸架橋剤および光酸発生剤とを含有するネガ型レジストを塗設し、その後全面露光して硬化させる方法もある。あるいはまた、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン等のアルカリ可溶性樹脂と多官能性モノマーおよび光重合開始剤または熱重合開始剤とを含有するネガ型レジストを塗設して、その後全面露光あるいは加熱処理して硬化させる方法もある。

【 0 0 6 7 】

第 1 レジスト層には種々の目的で添加剤（例えばフラーレンやその誘導体）を添加してもよい。

【 0 0 6 8 】

第 2 レジスト層には近接場光の照射によって照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となり、残存部分が耐ドライエッチング性を有する感光性のレジスト材料が用いられる。このレジスト材料としては、シリコン原子を有する化合物を含有し固形分中のシリコン含量が一定以上あるものが好ましい。ドライエッチングを酸素含有プラズマで実行する場合、耐酸素プラズマ性の観点からはシリコン含量が高いほど好ましいが、通常はシリコン含量が高すぎるとパターン形成性、残さやパターンのエッジラフネス等が悪化するためシリコン含量は 1 % 以上、好ましくは 4 % 以上 5 0 % 以下である。特に 5 % 以上 3 0 % 以下が好ましい。

【 0 0 6 9 】

本発明の第 2 レジスト層に用いられるレジスト材料としては、特第 2035509 号、同 2094657、同 2597163、同 2606652、同 2646241、同 2646288、同 2646289、特開昭 60-191245 号、同 62-247350、同 62-36661、同 62-36662、同 62-38452、同 62-96526、同 62-136638、同 62-153853、同 62-159141、同 62-220949、同 62-229136、同 62-240954、同 63-91654、同 63-195649、同 63-195650、同 63-218948、同 63-220241、同 63-220242、同 63-241542、同 63-239440、同 63-313149、特開平 1-44933 号、同 1-46746、同 1-46747、同 1-76046、同 1-106042、同 1-102550、同 1-142720、同 1-201653、同 1-222254、同 1-283555、同 2-29652、同 2-3054、同 2-99954、同 3-100553、同 4-36754、同 4-36755、同 4-104252、同 4-106549、同 4-107460、同 4-107562、同 4-130324、同 4-245248、同 6-27670、同 6-118651、同 6-184311、同 6-27671、同 6-35199、同 6-43655、同 6-95385、同 6-202338、同 6-342209、同 7-114188、同 8-29987、同 8-160620、同 8-160621、同 8-160623、同 8-193167、同 10-319594、特公平 6-7259 号、同 6-42075、同 6-56492、同 6-79160、同 6-84432、同 7-27211、同 7-60266、同 7-69610、同 7-99435、同 7-111582、同 7-113772、米国特許 4689289 号、同 4822716、EP229629A1 号、特願平 10-354878 号、同 11-31591、同 11-20224 等

に記載されたレジスト材料が挙げられる。

【0070】

これらの中でも、水性アルカリ現像液で現像可能な材料が、有機廃液がなく膨潤が少なく高現像力で良好なパターンを形成できることから、好ましい。より詳しくは、水不溶性・水性アルカリ可溶性のシリコン含有ポリマーと感光性化合物とを含有するパターン形成材料である。

【0071】

さらに詳しくは、水不溶性・水性アルカリ可溶性のシリコン含有ポリマーとナフトキノンジアジド化合物及び／またはジアゾケトン化合物を含有するパターン形成材料、水不溶性・水性アルカリ可溶性のシリコン含有ポリマーと活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物及び酸により分解しうる基を有し、水性アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のある高分子又は低分子化合物を含有するポジ型パターン形成材料、酸により分解し得る基を有し水性アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のある官能基を有する水不溶性のシリコン含有ポリマーと活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と酸により架橋しうる基を有し水性アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により減少する性質のある高分子又は低分子化合物を含有するネガ型パターン形成材料、オレフィン性不飽和基を有し重合反応により水性アルカリ現像液中での溶解度が減少する性質のある水不溶性のシリコン含有ポリマーと活性光線もしくは放射線の照射により重合反応開始能を発生する化合物を含有するネガ型パターン形成材料、水不溶性・水性アルカリ可溶性のシリコン含有ポリマーと活性光線もしくは放射線の照射により重合反応開始能を発生する化合物とオレフィン性不飽和基を有し、重合反応によりアルカリ現像液中での溶解度が減少する性質のある高分子または低分子化合物を含有するネガ型パターン形成材料等が挙げられる。

【0072】

上記の中でも、特に水不溶性・水性アルカリ可溶性のシリコン含有ポリマーと、活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、酸により分解し得る基を有し水性アルカリ現像液中での溶解度が酸により増大する性質のある



高分子または低分子化合物を含有するパターン形成材料が好ましい。そのようなパターン形成材料については特願平10-354878号に一般式とその説明および具体例をもって詳しく説明されており、本発明でも同様のものを好ましく用いることができる。さらに、このパターン形成材料に添加し得る種々の添加剤に関しても、特願平10-354878号に詳しく説明されており、本発明でも同様のものを好ましく用いることができる。

【0073】

次に図5を参照して、本発明の第3の実施形態について説明する。この第3の実施形態では、一表面（図中の下表面）に凹凸パターンが形成されてこの凹凸パターンから近接場光を発生させる光スタンプ40が用いられる。図示のようにこの光スタンプ40をレジスト層11に密着させ、露光光Lを光スタンプ40内に導入して上記一表面で全反射させると、凹凸パターンの凸部から発生する近接場光 $L_n$ によりレジスト層11を露光させることができる。

【0074】

この露光以後のレジスト現像、電極の形成およびドメイン反転の処理は、例えば第1の実施形態におけるのと同様にして行なえばよい。なおこの種の光スタンプは、マスクのように金属を使用していないため、安価で作成できるという利点がある。

【0075】

次に図6を参照して、本発明の第4の実施形態について説明する。この第4の実施形態では、プローブ50を用いた走査露光が適用される。このプローブ50は照射光の波長より小さい径の開口を有して近接場光を発するものであり、図示しない走査駆動手段により駆動されて、レジスト層11の上で周期パターン状に走査する。それにより、このレジスト層11に周期パターンが露光される。

【0076】

この際も、露光以後のレジスト現像、電極の形成およびドメイン反転の処理は、例えば第1の実施形態におけるのと同様にして行なえばよい。

【0077】

なお以上説明した第3および第4実施形態の露光方式は、前述した第2実施形

態のように 2 層レジストを用いる場合においても同様に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施形態による光波長変換素子作製方法の工程の一部を説明する概略図

【図 2】

上記第 1 の実施形態による光波長変換素子作製方法の他の工程を説明する概略図

【図 3】

上記第 1 の実施形態による光波長変換素子を用いた固体レーザーの側面図

【図 4】

本発明の第 2 の実施形態による光波長変換素子作製方法の工程の一部を説明する概略図

【図 5】

本発明の第 3 の実施形態による光波長変換素子作製方法の工程の一部を説明する概略図

【図 6】

本発明の第 4 の実施形態による光波長変換素子作製方法の工程の一部を説明する概略図

【図 7】

強誘電体に線幅 A の周期電極を用いて周期ドメイン反転構造を形成した際の、ドメイン反転部の周期  $\Lambda$  およびデューティ比  $D = A / \Lambda$  の値毎に、ドメイン反転構造の周期性を評価した結果を示すグラフ

【符号の説明】

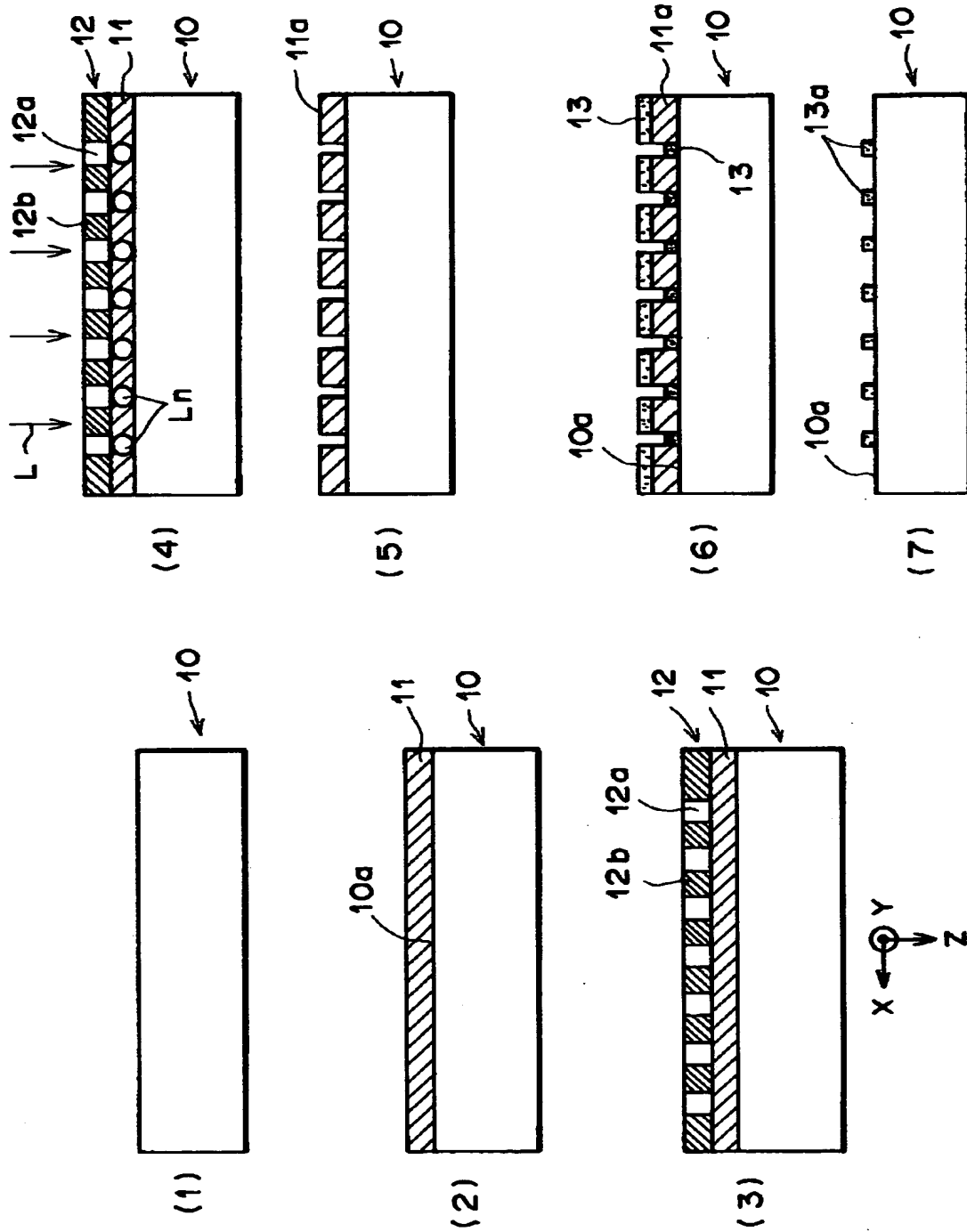
- 1 導電性治具
- 2 アース線
- 3 コロナワイヤー
- 4 高圧電源
- 10 MgO-LN 基板

- 10 a M g O - L N 基板の一表面
- 11 レジスト層
- 11 a レジストによる周期パターン
- 12 マスク
- 12 a 金属パターンの開口部
- 12 b 金属パターンの金属部分
- 13 C r
- 13 a 周期電極
- 20 光波長変換素子
- 21 周期ドメイン反転部
- 22 A r レーザー励起チタンサファイアレーザー
- 23 レーザービーム (基本波)
- 24 集光レンズ
- 25 第 2 高調波
- 30 C r 層
- 30 a C r からなる周期電極
- 31 第 1 レジスト層
- 32 第 2 レジスト層
- 33 2 層レジスト
- 40 光スタンプ
- 50 プローブ
- L 露光光
- L n 近接場光

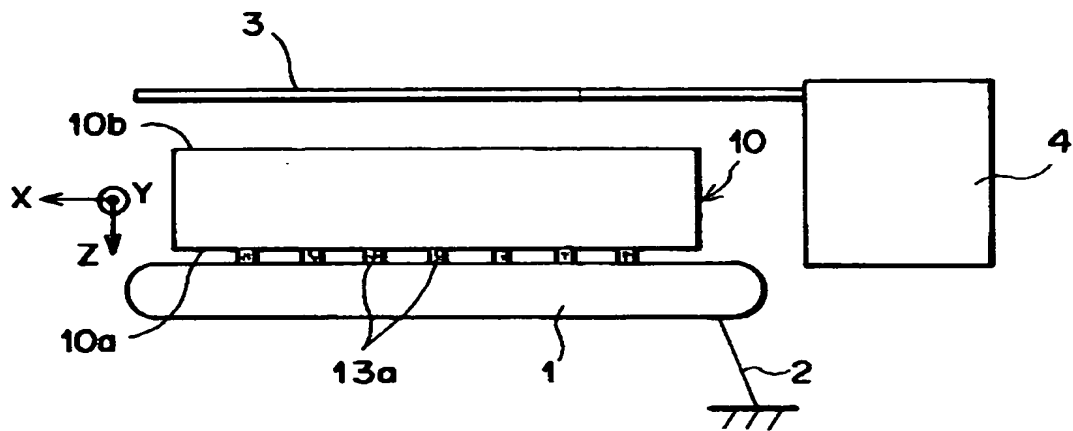
【書類名】

図面

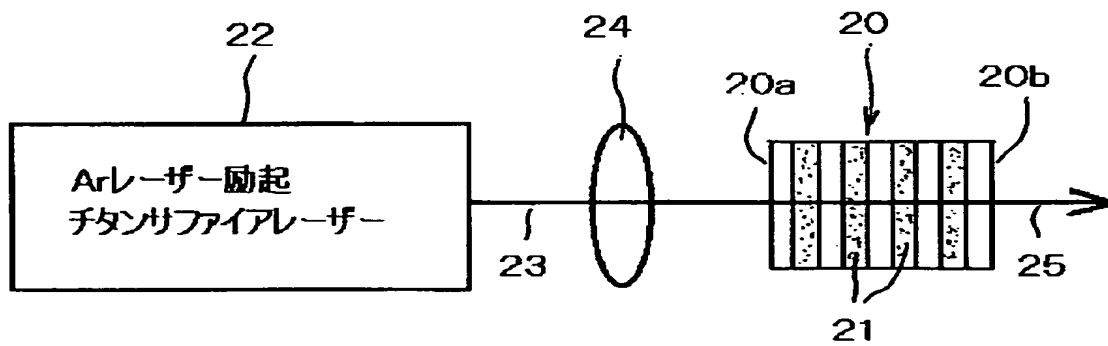
【図 1】



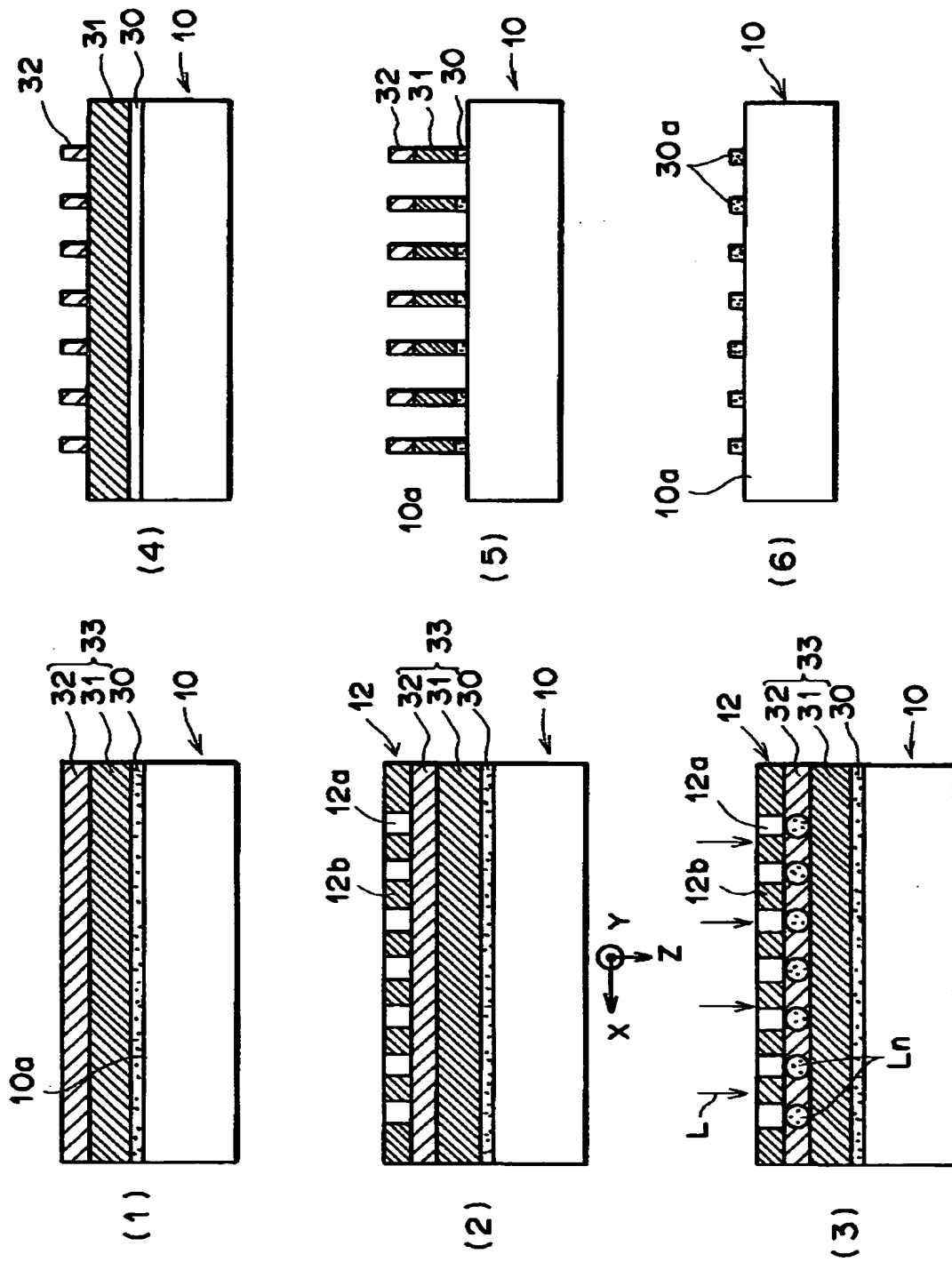
【図 2】



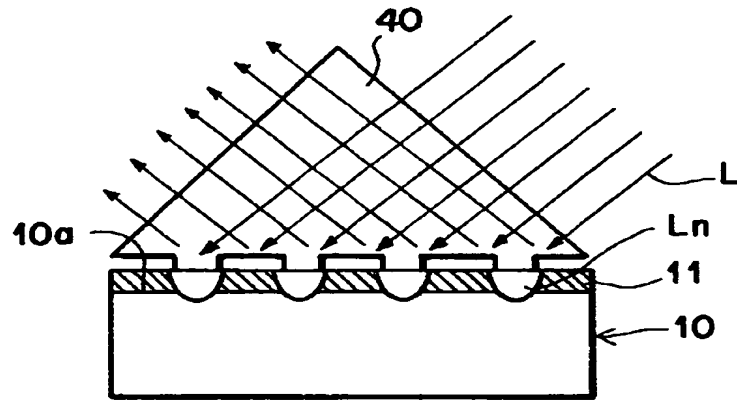
【図 3】



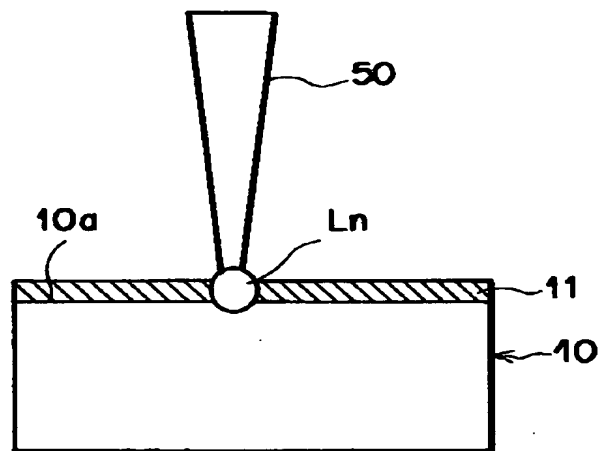
【図 4】



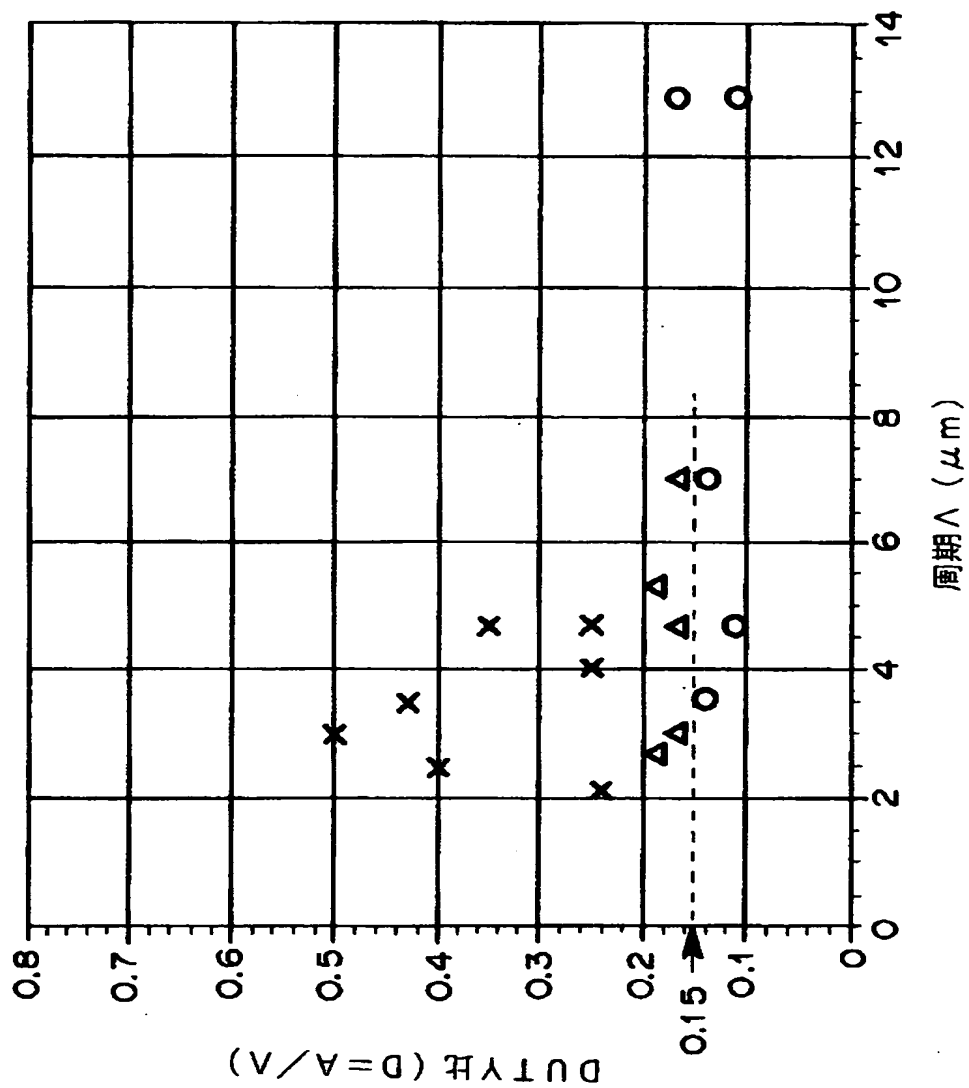
【図 5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極めて短周期の周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子を作製する。

【解決手段】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体10の一表面10 aに周期電極13 aを形成した後、この周期電極13 aを介して強誘電体10に電場を印加し、該強誘電体10の電極13 aに対向する部分を局所的なドメイン反転部とする、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子の作製方法において、前記強誘電体10の一表面10 a上に光照射による照射部分のみまたは非照射部分のみが現像溶媒に可溶となる感光性のレジスト層11を形成し、照射光を受けて周期パターンの近接場光 $L_n$ を発生させる手段12により、レジスト層11にこの近接場光 $L_n$ を照射する。そして、このレジスト層11を現像することにより周期パターン11 aを形成し、この周期パターン11 aをマスクとして、該マスクの開口部分において強誘電体10の一表面10 a上に周期電極13 aを形成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第293802号
受付番号	59901011422
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成11年10月21日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100073184

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-20 B  
ENEX S-1 7階 柳田国際特許事務所

【氏名又は名称】 柳田 征史

【選任した代理人】

【識別番号】 100090468

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-20 B  
ENEX S-1 7階 柳田国際特許事務所

【氏名又は名称】 佐久間 剛

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社